



(19)

(11) Publication number: **10088061 A**

Generated Document.

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: **08260172**

(51) Intl. Cl.: **C09D127/12 C09D127/12**

(22) Application date: **10.09.96**

(30) Priority: (43) Date of application publication: <b>07.04.98</b> (84) Designated contracting states:	(71) Applicant: <b>NIPPON TELEGR &amp; TELEPH CORP</b> <NTT> (72) Inventor: <b>TAKAI KENICHI</b> <b>SAITO HIROYUKI</b> <b>YAMAUCHI GORO</b> (74) Representative:
--	---

### (54) **FLUORORESIN COATING MATERIAL AND ITS COATING FILM**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a fluororesin coating material of which the problems with conventional techniques have been solved and to provide a coating film obtd. from the same.

**SOLUTION:** This coating material contains at least a fluororesin power, a binder, an additive comprising a substance having a surface free energy lower than that of the binder, and a titanium oxide powder exhibiting a photocatalytic action. A coating film is formed from the material. An example of additive is a fluorine-contg. oil and/or a surfactant, such as a fluorine-contg. surfactant. Examples of the binder are a vinylidene fluoride resin and a tetrafluoroethylene resin. The coating film formed from the material retains a high water repellency for a long term and is excellent in the resistance to snowing or icing and further esp. in stain resistance.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-88061

(43)公開日 平成10年(1998)4月7日

(51)Int.Cl.<sup>9</sup>  
C 0 9 D 127/12

識別記号  
P F J  
P F H

F I  
C 0 9 D 127/12  
P F J  
P F H

審査請求 未請求 請求項の数18 F D (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平8-260172

(22)出願日 平成8年(1996)9月10日

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社  
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号

(72)発明者 高井 健一

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本  
電信電話株式会社内

(72)発明者 斎藤 博之

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本  
電信電話株式会社内

(72)発明者 山内 五郎

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本  
電信電話株式会社内

(74)代理人 弁理士 中本 宏 (外2名)

(54)【発明の名称】 フッ素樹脂塗料及びその塗膜

(57)【要約】

【課題】 従来技術の問題点を解決したフッ素樹脂塗料及びその塗膜を提供する。

【解決手段】 フッ素樹脂粉末と、バインダと、表面自由エネルギーが前記バインダの表面エネルギーよりも小さい物質の添加剤と、光触媒作用を有する酸化チタン粉末を含む4成分系以上からなるフッ素樹脂塗料。該塗料を用いて形成してなるフッ素樹脂塗膜。添加剤の例には、フッ素オイル及び／又は界面活性剤、例えばフッ素系界面活性剤がある。バインダの例には、フッ化ビニリデン樹脂、四フッ化エチレン樹脂がある。

【効果】 長期にわたって高いはっ水性を保持する。難着雪性・難着氷性、更に特に耐汚れ性の点で優れている。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素樹脂粉末と、バインダと、表面自由エネルギーが前記バインダの表面エネルギーよりも小さい物質の添加剤と、光触媒作用を有する酸化チタン粉末を含む4成分系以上からなることを特徴とするフッ素樹脂塗料。

【請求項2】 前記酸化チタン粉末が、光触媒作用を有するアナターゼ型、あるいはルチル型の結晶形であることを特徴とする請求項1に記載のフッ素樹脂塗料。

【請求項3】 前記添加剤がフッ素オイル、界面活性剤のうち一種類、又はそれらの混合体であることを特徴とする請求項1又は2に記載のフッ素樹脂塗料。

【請求項4】 前記フッ素オイルがパーフルオロポリエーテル、パーフルオロアルキルポリエーテル、三フッ化エチレン重合体のうち少なくとも一種類を含むことを特徴とする請求項3に記載のフッ素樹脂塗料。

【請求項5】 前記界面活性剤がフッ素系界面活性剤であることを特徴とする請求項3又は4に記載のフッ素樹脂塗料。

【請求項6】 前記フッ素樹脂粉末が、四フッ化エチレン樹脂粉末、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体樹脂粉末、フッ化ビニル樹脂粉末のうち、一種類若しくは複数種の混合粉末であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のフッ素樹脂塗料。

【請求項7】 前記フッ素樹脂粉末は、末端基が部分的又は完全にフッ素化されたフッ素樹脂粉末であることを特徴とする請求項6に記載のフッ素樹脂塗料。

【請求項8】 前記バインダは、フッ化ビニリデン樹脂、四フッ化エチレン樹脂のいずれか、又はこれらの混合体であることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載のフッ素樹脂塗料。

【請求項9】 前記添加剤の表面エネルギーが前記フッ素樹脂粉末の表面自由エネルギーより大きいことを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載のフッ素樹脂塗料。

【請求項10】 フッ素樹脂粉末とバインダと、表面自由エネルギーが前記バインダの表面自由エネルギーより小さい物質の添加剤と、光触媒作用を有する酸化チタン粉末を含む4成分系以上からなるフッ素樹脂塗料を用いて形成してなることを特徴とするフッ素樹脂塗膜。

【請求項11】 前記酸化チタン粉末が、光触媒作用を有するアナターゼ型、あるいはルチル型の結晶形であることを特徴とする請求項10に記載のフッ素樹脂塗膜。

【請求項12】 前記添加剤がフッ素オイル、界面活性剤のうち一種類、又はそれらの混合体であることを特徴とする請求項10又は11に記載のフッ素樹脂塗膜。

【請求項13】 前記フッ素オイルがパーフルオロポリエーテル、パーフルオロアルキルポリエーテル、三フッ化エチレン重合体のうち少なくとも一種類を含むことを特徴とする請求項12に記載のフッ素樹脂塗膜。

【請求項14】 前記界面活性剤がフッ素樹脂系界面活性剤であることを特徴とする請求項12又は13に記載のフッ素樹脂塗膜。

【請求項15】 前記フッ素樹脂粉末が、四フッ化エチレン樹脂粉末、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体樹脂粉末、フッ化ビニル樹脂粉末のうち、一種類若しくは複数種の混合粉末であることを特徴とする請求項10～14のいずれか1項に記載のフッ素樹脂塗膜。

【請求項16】 前記フッ素樹脂粉末は、末端基が部分的又は完全にフッ素化されたフッ素樹脂粉末であることを特徴とする請求項15に記載のフッ素樹脂塗膜。

【請求項17】 前記バインダは、フッ化ビニリデン樹脂、四フッ化エチレン樹脂のいずれか、又はこれらの混合体であることを特徴とする請求項10～16のいずれか1項に記載のフッ素樹脂塗膜。

【請求項18】 前記添加剤の表面自由エネルギーが前記フッ素樹脂粉末の表面自由エネルギーより大きいことを特徴とする請求項10～17のいずれか1項に記載のフッ素樹脂塗膜。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フッ素樹脂粉末をバインダに分散させ、更に光触媒作用を有する酸化チタンを含んだフッ素樹脂塗料及びその塗膜に関する。本発明の塗料を用いて形成した塗膜は、はっ水性を有するためはっ水性や難着雪性・難着水性が必要とされる多くの物品に塗布して使用することができる。はっ水性が必要な物品としては、例えば傘などの雨具、難着雪性・難着水性が必要な物品としては、例えば豪雪地の建物の屋根、無線通信用アンテナなどが挙げられる。また、本発明は、光触媒作用を有する酸化チタンを含有するため、はっ水性、難着雪性・難着水性の用途に限らず、窒素酸化物を含む排気ガス、粉塵、砂塵、たばこのヤニ等に対する耐汚れ性、大気浄化性、抗菌性、消臭性が要求される分野に適用できる。これらの塗膜は太陽光だけでなく、室内の蛍光灯においても光分解作用があるため、屋外だけでなく室内のあらゆる物に適用できる。

【0002】

【従来の技術】従来のフッ素樹脂塗膜は、耐候性に優れる特徴を有し、建築、自動車等の分野で利用されている。これらは、フルオロオレフィンと種々の炭化水素との共重合体を利用した1成分系の塗膜である。また、主に四フッ化エチレン又はフッ化ビニリデンを主成分とし、特殊アクリル樹脂に混合し塗料とした2成分系の塗料もある。これらはいずれも高いはっ水性を有しておらず、形成した塗膜の水の接触角は80度前後である。また、本発明者らは、はっ水特性に優れたフッ素樹脂塗膜について検討し、フッ素樹脂粉末をバインダ中に分散して塗料化した3成分系の塗膜において、水の接触角が1

40度以上と高いはっ水性を有し、しかも長期水浸漬において優れた耐久性も有することを見出した。この3成分系の塗膜は実用に供されつつある。最近、光触媒作用のある酸化チタン粉末を含有したタイルやガラスが商品化され、耐汚染性、抗菌性、消臭性の特性を有している。この光触媒作用のある酸化チタンは、紫外線照射により表面に付着した有機物質を分解し、二酸化炭素と水にしてしまう。ところが、この強力な反応により、塗料のようなバインダに酸化チタンを分散させた場合、バインダ自身が分解されてしまい、チョーキングという現象を起すことが知られており、常温硬化型タイプの耐汚染性、抗菌性、消臭性の特性を有する塗料は現在のところ開発されていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】フッ素樹脂塗膜を屋外で使用した場合、初期のはっ水性は優れていても、排気ガス、砂塵、粉塵等が塗膜表面に付着しはっ水性の低下が生じる問題がある。本発明は、上記従来技術の問題点を解決したフッ素樹脂塗料及びその塗膜を提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明を概説すれば、本発明の第1の発明はフッ素樹脂塗料に関する発明であって、フッ素樹脂粉末と、バインダと、表面自由エネルギーが前記バインダの表面エネルギーよりも小さい物質の添加剤と、光触媒作用を有する酸化チタン粉末を含む4成分系以上からなることを特徴とする。また、本発明の第2の発明はフッ素樹脂塗膜に関する発明であって、上記本発明の第1の発明のフッ素樹脂塗料を用いて形成してなることを特徴とする。

【0005】本発明のフッ素樹脂塗料は、上記問題点を解決するために、光触媒反応を有する酸化チタンを含むことを特徴とするものである。従来のフッ素樹脂塗膜の表面は、屋外で使用した場合、初期のはっ水性は優れていても、排気ガス、砂塵、粉塵等が塗膜表面に付着し長期的には、はっ水性の低下が生じる問題がある。本発明者らは、検討の結果これらの表面汚染によるはっ水性の劣化は、フッ素樹脂塗膜表面に排気ガス等の有機物質が付着し、更にその有機物質に粉塵や砂塵が付着し、表面を覆ってしまうことをつきとめ、かかる原因を取り除く視点から本発明を完成させた。本発明は上述したように光触媒作用のある酸化チタン粉末を加えた塗膜である。このため、フッ素樹脂塗膜上の汚れを分解することができる。更に、通常の塗料に酸化チタン粉末を添加した塗膜では、酸化チタンの強力な反応により、塗膜自身が分解されチョーキングを起してしまうが、一方、本発明

のフッ素樹脂塗料は、フッ素樹脂粉末、バインダ、添加剤共すべてフッ素系で構成されており、フッ素と他の元素との強い結合力（C-Fの結合エネルギー：116 kcal/mol）により、酸化チタンによってもこれらの組成物は分解されずに、表面に付着した汚れのみが分解されることになる。また、添加剤を加えた理由は、フッ素樹脂粉末とバインダの表面自由エネルギー差が大きいため、フッ素樹脂粉末とバインダの間に隙間が発生し、長期水浸漬により徐々に隙間に水が侵入し、はっ水性の低下が起こる。そこで、フッ素樹脂粉末とバインダの中間の表面自由エネルギーを有する添加剤を加えることにより、添加剤あるいはバインダにフッ素樹脂粉末が混合し、個々のフッ素樹脂粉末間の隙間が埋められ、はっ水性の経時劣化を引き起こす隙間の発生を抑制できるので、長期水浸漬においてもはっ水性の低下を防止できる。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明を具体的に説明する。以下、本発明における好適な構成要件を列挙すると下記のとおりである。

(1) 前記酸化チタン粉末が、光触媒作用を有するアナターゼ型、あるいはルチル型の結晶形である。

(2) 添加剤は表面自由エネルギーがバインダより小さいものであれば特に限定されないが、フッ素オイル、界面活性剤が適しており単独でもこれらの混合体でもよい。

(3) 前記フッ素オイルがパーフルオロポリエーテル、パーフルオロアルキルポリエーテル、三フッ化エチレン重合体のうち少なくとも一種類を含むものである。

(4) 前記界面活性剤がフッ素系界面活性剤である。

(5) 前記フッ素樹脂粉末が、四フッ化エチレン樹脂粉末、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体樹脂粉末、フッ化ビニル樹脂粉末のうち、一種類若しくは複数種の混合粉末である。

(6) 前記フッ素樹脂粉末は、末端基が部分的又は完全にフッ素化されたフッ素樹脂粉末である。

(7) 前記バインダは、フッ化ビニリデン樹脂、四フッ化エチレン樹脂のいずれか又はこれらの混合体である。

(8) 前記添加剤の表面エネルギーが前記フッ素樹脂粉末の表面自由エネルギーより大きい。

前記したフッ素オイル、及びフッ素系界面活性剤のうち、特に好適なものの例には、下記表1に示すものが挙げられる。

【0007】

【表1】

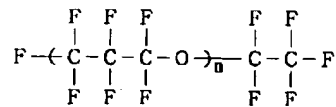
表 1

種 別	添 加 剤 名	表面自由エネルギー (mN/m)
フッ素オイル系*)	パーフルオロポリエーテル (分子量: 2700)	17.7
	パーフルオロポリエーテル (分子量: 4500)	18.0
	パーフルオロポリエーテル (分子量: 5600)	18.5
	パーフルオロポリエーテル (分子量: 8400)	19.1
界面活性剤系	パーフルオロアルキルカルボン酸塩	44.6
	パーフルオロアルキル第四アンモニウム塩	34.0
	パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物	17.4
	パーフルオロアルキルオリゴマー	26.4

\*) フッ素オイル系(パーフルオロポリエーテル)の構造:

【0008】

【化1】



【0009】後記実施例では、アナターゼ型酸化チタン粉末を用いた結果を示したが、ルチル型酸化チタン粉末も光触媒作用を有するため、同様の結果が得られた。また、後記実施例では、フッ素樹脂粉末として四フッ化エチレン樹脂粉末、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体樹脂粉末を用いた結果を示したが、フッ化ビニル樹脂粉末もC-Fの強固な結合を有するため、該実施例と同様の結果が得られた。

【0010】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

【0011】実施例1

フッ素樹脂粉末は、平均分子量8500、平均粒径1μmの四フッ化エチレン樹脂粉末を重量百分率で80%とした。バインダはフッ化ビニリデン樹脂、添加剤はフッ素オイルであるパーフルオロポリエーテルを重量百分率で2%、酸化チタンはアナターゼ型の粉末とし、この4

成分を溶剤である酢酸ブチルで希釈しボールミルを用いてかくはんし作製した。このとき、パーフルオロポリエーテルは分子量2700を使用した。アナターゼ型の酸化チタン粉末は、平均粒径50nmを用いた。これらのフッ素樹脂塗料を、エポキシ樹脂を主材料とするFRP板にスプレー塗装を行い発明の効果を確認するための塗膜を作製した。表2に、酸化チタン粉末の重量百分率を変えた実施例のサンプルA～Cの成分を示す。なお、ここで用いたフッ素樹脂粉末、バインダ及びフッ素オイルの表面自由エネルギーは、それぞれ17mN/m、37mN/m、18mN/mである。

【0012】比較例1

比較例1として、実施例1と同様の四フッ化エチレン樹脂粉末を重量百分率で80%、バインダとしてフッ化ビニリデン樹脂、添加剤はフッ素オイルであるパーフルオロポリエーテルを重量百分率で2%、の3成分をボールミルを用いて混合し塗料を作製した。この塗料を、エポキシ樹脂を主材料とするFRP板にスプレー塗装を行い発明の効果を確認するための塗膜を作製した。表2にこの塗膜の成分を示す。更に、前記以外の成分表も表2～表5に示す。

【0013】

【表2】

30

40

表 2

試料	フッ素樹脂粉末		バインダ		添		加 剤		酸化チタン
	四フッ化エチレン樹脂粉末 (wt%)	四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン共重合体樹脂粉末 (wt%)	フッ化ビニリデン樹脂 (wt%)	四フッ化エチレン樹脂 (wt%)	ポリブタジエン (wt%)	ポリブタジエン・ブタジエン共重合体 (wt%)	三フッ化エチレン共重合体 (wt%)	フッ素系界面活性剤 (wt%)	
実施例	A-1	80		77.5		2			0.5
	B-1	80		76		2			2.0
	C-1	80		73		2			5.0
比較例1		80		78		2			0
実施例	D-1	80		77.5			2		0.5
	E-1	80		76			2		2.0
	F-1	80		73			2		5.0
比較例2		80		78			2		0
実施例	G-1	80		77.5				2	0.5
	H-1	80		76			2		2.0
	I-1	80		73			2		5.0
比較例3		80		78			2		0
実施例	J-1	80		77.5				2	0.5
	K-1	80		76				2	2.0
	L-1	80		73				2	5.0
比較例4		80		78				2	0

表 3

試料	フッ素樹脂粉末		バインダ		添		加 剤		酸化チタン アナーターゼ 型 (wt%)
	四フッ化エチレン樹脂粉末 (wt%)	四フッ化エチレン六フッ化プロピレン共重合体樹脂粉末 (wt%)	フッ化ビニリデン樹脂 (wt%)	四フッ化エチレン樹脂 (wt%)	ポリブタジエン樹脂 (wt%)	ポリブタジエン樹脂 (wt%)	三フッ化エチレン共重合体 (wt%)	フッ素系界面活性剤 (wt%)	
実施例	A-2 80			77.5	2				0.5
	B-2 80			76	2				2.0
	C-2 80			73	2				5.0
比較例5	80			78	2				0
実施例	D-2 80			77.5		2			0.5
	E-2 80			76		2			2.0
	F-2 80			73		2			5.0
比較例6	80			78		2			0
実施例	G-2 80			77.5			2		0.5
	H-2 80			76			2		2.0
	I-2 80			73			2		5.0
比較例7	80			78			2		0
実施例	J-2 80			77.5				2	0.5
	K-2 80			76				2	2.0
	L-2 80			73				2	5.0
比較例8	80			78				2	0

【0015】

【表4】

表 4

試料	フッ素樹脂粉末		バインダ		添		加 剤		酸化チタン
	四フッ化エチレン樹脂粉末 (wt%)	四フッ化エチレン六フッ化プロピレン共重合体樹脂粉末 (wt%)	フッ化ビニリデン樹脂 (wt%)	四フッ化エチレン樹脂 (wt%)	ポリブタジエン (wt%)	ポリブタジエン (wt%)	三フッ化エチレン共重合体 (wt%)	フッ素系界面活性剤 (wt%)	
実施例	A-3	80	77.5		2				0.5
	B-3	80	76		2				2.0
	C-3	80	73		2				5.0
比較例9		80	78		2				0
実施例	D-3	80	77.5			2			0.5
	E-3	80	76			2			2.0
	F-3	80	73			2			5.0
比較例10		80	78			2			0
実施例	G-3	80	77.5				2		0.5
	H-3	80	76				2		2.0
	I-3	80	73				2		5.0
比較例11		80	78				2		0
実施例	J-3	80	77.5					2	0.5
	K-3	80	76					2	2.0
	L-3	80	73					2	5.0
比較例12		80	78					2	0



表 5

試料	フッ素樹脂粉末		バインダ		添		加		酸化チタン アタザーゼ 型 (wt%)
	四フッ化エチレン樹脂粉末 (wt%)	四フッ化エチレン樹脂粉末 六フッ化プロピレン 共重合体樹脂粉末 (wt%)	フッ化ビニリデン樹脂 (wt%)	四フッ化エチレン樹脂 (wt%)	ポリブチルアクリレート (wt%)	ポリブチルアクリレート (wt%)	三フッ化エチレン共重合体 (wt%)	フッ素系界面活性剤 (wt%)	
実施例	A-4	80		77.5	2				0.5
	B-4	80		76	2				2.0
	C-4	80		73	2				5.0
比較例	比較例13	80		78	2				0
	D-4	80		77.5		2			0.5
	E-4	80		76		2			2.0
比較例	F-4	80		73		2			5.0
	比較例14	80		78		2			0
	G-4	80		77.5			2		0.5
実施例	H-4	80		76			2		2.0
	I-4	80		73			2		5.0
比較例	比較例15	80		78			2		0
	J-4	80		77.5				2	0.5
	K-4	80		76				2	2.0
比較例	L-4	80		73				2	5.0
	比較例16	80		78				2	0

【0017】まず、実施例及び比較例のはっ水特性について以下に述べる。水の接触角は、はっ水性の目安として最もよく知られており、その角度が大きいほどはっ水性が高い。はっ水性は協和界面化学（株）製の接触角計を用いて評価した。実施例の塗膜表面に約4 $\mu$ l（4 $\times$ 10 $^{-9}$ m $^3$ ）の水 droplet を滴下し、水の接触角を測定した。測定は室温23℃で行い、測定数5点の平均値を用いた。実施例のサンプルA-1～C-1、比較例1のいずれの塗膜も、初期の水の接触角は150°であった。したがって、初期のはっ水性に関しては実施例及び比較例1で差は認められない。

【0018】次に、実施例及び比較例の屋外暴露によ

る、はっ水特性の経時劣化、及び塗膜表面の耐汚れ性を評価した。サンプルの設置場所はビルの屋上（東京都武蔵野市）で、暴露台にサンプルを傾斜角45°、南向きに設置した。暴露開始後、各日数ごとにサンプルを取り外し、300日経過まで暴露した。この屋外暴露したサンプルのはっ水特性の経時劣化について、水の接触角で評価した。図1は、実施例のサンプルA-1～C-1、及び比較例1の屋外暴露によるはっ水性の経時劣化の結果を示したグラフである。図1において、横軸は屋外暴露日数（日）、縦軸は水の接触角（度）を意味する。図1に示すように、酸化チタン粉末を含有していない塗膜は暴露日数と共にはっ水性が低下し、300日経過後に

おいては、水の接触角で $125^{\circ}$ まで低下している。一方、酸化チタン粉末を含有している塗膜は300日経過しても水の接触角で $140^{\circ}$ 以上を維持している。

【0019】また、この屋外暴露後300日経過したサンプルの塗膜表面を目視で観察すると、酸化チタン粉末を含有していない比較例1のサンプルは、表面に汚れがみられ、縦方向の雨スジや水滴の乾燥したあとに残された汚れ等が観察される。一方、酸化チタン粉末を含有した実施例A-1～C-1は、汚れが全く観察されず、初期サンプルの白色を維持していた。この汚れの程度を定

10 量化するため、JIS Z 8729に基づき測色計（SMカラーコンピューター：スガ試験機（株）製）で評価した。本発明の塗膜はすべて白色のため、汚れの程度は $L^* a^* b^*$ 表色系におけるCIE1976の明度 $L^*$ の値で評価した。すなわち、明度 $L^*$ の値が高い程塗膜表面の白色度が高く、汚れが少ないことになる。図2は、実施例A-1～C-1のサンプル、及び比較例1のサンプルの屋外暴露による耐汚れ性の結果を示したグラフである。図2において、横軸は屋外暴露日数（日）、縦軸は $L^* a^* b^*$ 表色系におけるCIE1976の明度 $L^*$ を意味する。図2に示すように、比較例1のサ

20 ンプルは白色顔料として主に利用されている酸化チタン粉末を含有していないことから、初期の明度 $L^*$ は88前後と実施例に比べ低く、300日経過後においては、明度 $L^*$ が75前後まで低下している。一方、酸化チタン粉末を含有している実施例A-1～C-1は、300日経過しても明度 $L^*$ の低下は少ない。以上の結果から、実施例は比較例に比べ塗膜表面の汚れが著しく少ないことが確かめられた。

【0020】次に、水浸漬によるはっ水性の経時劣化の結果について以下に述べる。本発明の実施例サンプルA-1～C-1、及び比較例1の塗膜を純水に浸漬し、各日数で取り出し前記の方法で水の接触角を測定した。こ

30 \*

の作業を繰り返し、長期水浸漬の影響を評価した。結果を図3に示す。すなわち、図3は、水浸漬によるはっ水性の経時劣化の結果を示したグラフである。図3において横軸は水浸漬日数（日）、縦軸は水の接触角（度）を意味する。図3に示すように、実施例の塗膜は親水性の酸化チタン粉末を含有するが、比較例の塗膜と同様にはっ水性の経時的な低下は少なく、水に対する長期的耐久性を有していることが分かる。

【0021】以上、実施例A-1～C-1において酸化チタン粉末添加による耐汚れ性の効果、更には高いはっ水性の保持効果が確認された。なお、表2～表5に示した他の実施例D-1～L-1、及びA-2～L-4においても、同様の結果（図1～図3）が得られたのでここでは、詳細な説明を省略する。

【0022】

【発明の効果】本発明によれば、屋外で使用した場合に塗膜表面に付着する汚れを分解し、長期にわたって高いはっ水性を保持できる。また、添加剤を含むため長期にわたって水に浸漬されるような環境に置かれても高いはっ水性を保持できる。すなわち、本発明の塗膜は屋外で使用されても、長期にわたってはっ水性の低下は起こらない。また、本発明は、はっ水性、難着雪性・難着水性の効果に限らず、窒素酸化物を含む排気ガス、粉塵、砂塵、たばこのヤニ等に対する耐汚れ性、大気浄化性、抗菌性、消臭性の効果も有し、室内における適用についてもこのような効果を奏することができる。

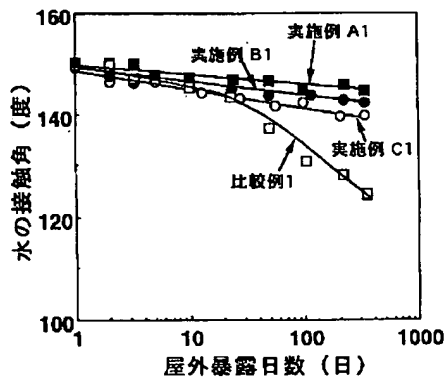
【図面の簡単な説明】

【図1】屋外暴露によるはっ水性の経時劣化の結果を示したグラフである。

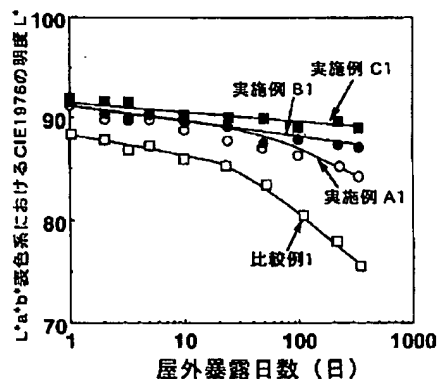
【図2】屋外暴露による塗膜表面の耐汚れ性の評価結果を示したグラフである。

【図3】水浸漬によるはっ水性の経時劣化の結果を示したグラフである。

【図1】



【図2】



【図3】

